

Preparation and Characterization Of Co_3O_4 Nano Powder

Pepi Helza Yanti, Akmal Mukhtar, Astarina

Jurusan Kimia FMIPA Universitas Riau
Kampus Bina Widya Jl.HR Soebrantas KM 12,5 Panam Pekanbaru 28293

Email : peppyhelza@yahoo.com

Received: October 2015; Revised: November 2015; Accepted: November 2015; Available Online: August 2016

Abstrak

Telah dilakukan sintesis Co_3O_4 menggunakan prekursor $\text{Co}(\text{NH}_3)_4.6\text{H}_2\text{O}$ dan KOH dengan perbandingan 1:1 M, melalui metode pengendapan. Variasi temperatur kalsinasi dilakukan untuk melihat jenis mineral dan tingkat kristalinitas dari Co_3O_4 yang disintesis. Hasil analisis menggunakan XRD menunjukkan bahwa temperatur kalsinasi mempengaruhi jenis mineral dan tingkat kristalinitas Co_3O_4 yang dihasilkan, dan temperatur 700 °C menunjukkan tingkat kristalinitas lebih baik. Analisis ukuran partikel menggunakan persamaan Scherrer menunjukkan bahwa ukuran partikel berkurang dengan naiknya temperatur. Ukuran kristal dari Co_3O_4 pada temperatur 700 °C adalah = 32.37 nm. Analisis morfologi dilakukan menggunakan SEM, dan hasilnya menunjukkan bentuk partikel seperti bongkahan mendekati bulat

Kata kunci : Co_3O_4 , temperatur, pengendapan.

Abstract

Synthesis of Co_3O_4 has been done using $\text{Co}(\text{NH}_3)_4.6\text{H}_2\text{O}$ and KOH as precursors with molar ratio 1:1 M with precipitation method. Several of calcination temperature were done to learn type of mineral phase and crystalinity of Co_3O_4 synthesized. The XRD analysis revealed that calcination temperature influence crystalinity and mineral phase of Co_3O_4 prepared and calcination temperature at 700 °C has highest intensity and crystalinity that others. Analysis of particle size was examined using Scherrer equation, and the results showed that particle size decrease with calcination temperature. The particle size at 700 °C was = 32.387 nm. Analysis morphology of Co_3O_4 was examined using SEM technique, and the result revealed Co_3O_4 have nearly spherical.

Keywords: Co_3O_4 , temperature, precipitation.

DOI : <http://dx.doi.org/10.15408/jkv.v0i0.4057>.

1. PENDAHULUAN

Oksida logam merupakan salah satu material logam yang memiliki aplikasi cukup luas, hal ini disebabkan sifat-sifat yang dimiliki oleh oksida logam tersebut, baik sifat fisika maupun kimianya. Sifat ini berhubungan dengan kemagnetan, optik, daya hantar listrik, luas permukaan dan ukuran partikel, sehingga sintesis oksida logam banyak dilakukan. Oksida logam dapat digunakan pada berbagai bidang industri antara lain sebagai semikonduktor- kobal oksida- Co_3O_4 (Lai *et al.*,

2008); superkonduktor (Ezema *et al.*, 2009). Logam lainnya seperti NiO dapat digunakan sebagai katalis (Ressler *et al.*, 2010). Kobal oksida memiliki beberapa jenis oksida seperti CoO, Co_2O_3 dan Co_3O_4 , yang memiliki sifat dan karakteristik berbeda. Co_3O_4 dapat diaplikasikan untuk sensor gas dan anoda ion lithium dari baterai (Gu *et al.*, 2008), sebagai semikonduktor dalam degradasi zat warna seperti *methylen blue* (Warang *et al.*, 2014); dan *methanil range* (Goudarzi *et al.*, 2014); *methanil orange* dan *rhodamin B* (Sadiq dan Naseraj, 2014)

Beberapa metode sintesis telah dikembangkan untuk menghasilkan Co_3O_4 dari berbagai komposisi dengan hasil yang beragam. Sintesis dengan fase cair merupakan metode yang baik dan lebih terkontrol untuk menyesuaikan struktur, komposisi, dan morfologi dari partikel Co_3O_4 . Goudarzi *et al* (2014) menggunakan dekomposisi termal memperoleh Co_3O_4 dengan ukuran partikel 30 nm pada temperatur 450 °C selama 3 jam, sedangkan Nassar dan Ahmed (2012) menggunakan metode hidrotermal memperoleh Co_3O_4 berukuran 30.5–47.35 nm. Co_3O_4 juga telah berhasil disintesis menggunakan metode sol-gel dari garam $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dan asam sitrat, dengan ukuran partikel 15.25 nm dan memiliki morfologi seperti *nanoflake* (Binita *et al.*, 2014).

Jenis prekursor dan parameter reaksi juga mempengaruhi kristalinitas dan ukuran partikel yang dihasilkan. Penelitian Sharifi *et al.*, (2013) dengan perbandingan prekursor 0.6:3.2 M, dari prekursor $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dan KOH diperoleh Co_3O_4 , sementara Chen *et al.*, (2014) menggunakan prekursor $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dan NaOH menghasilkan Co_3O_4 dengan ukuran partikel 37 nm pada temperatur kalsinasi 235 °C selama 4 jam. Penelitian lainnya Maningandan *et al.*, (2013) menggunakan prekursor $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ juga telah menghasilkan Co_3O_4 dengan ukuran 49 nm menggunakan metode *thermal decomposition*. Co_3O_4 ukuran nano dengan permukaan yang besar memiliki aplikasi yang menarik dan mendorong kearah nanoteknologi (Feng dan Zeng, 2003). Maka pada penelitian ini akan difokuskan untuk melihat pengaruh temperatur kalsinasi pada sintesis Co_3O_4 menggunakan prekursor $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dan KOH dengan perbandingan 1:1 M melalui metode pengendapan.

2. METODE PENELITIAN

Alat dan Bahan

Adapun alat yang digunakan adalah peralatan gelas, hot plate (502 series), neraca analitik (METTLER tipe AE 200), desikator, furnace (*vulcanTM* seri A-130), oven (Gallen kemp), pengaduk magnet, XRD (Phillips), FTIR (Shimadzu), dan pH meter.

Bahan yang digunakan adalah: kobalt nitrat heksahidrat [$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] (Merck), kalium hidroksida (KOH) (Merck), akuabidest, kertas saring

Sintesis Cobalt Oksida (Co_3O_4) dengan Metode Pengendapan

Sintesis Co_3O_4 dilakukan menggunakan prekursor [$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] dan pengendap KOH dengan perbandingan molar 1:1 M, masing-masing dilarutkan dalam 50 mL akuabides. Larutan $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ diaduk dengan *magnetic stirrer* di atas *hotplate*, kemudian ditambahkan sebanyak 50 mL larutan KOH 1 M tetes demi tetes dengan terus diaduk selama 3 jam pada suhu kamar. Campuran didiamkan selama 12 jam, kemudian disaring dan dikeringkan dalam oven selama 3 jam. Hasil yang telah kering dikalsinasi pada suhu 300, 500, 700 °C selama 1 jam.

Karakterisasi (XRD, FTIR dan SEM)

Hasil sintesis dikarakterisasi menggunakan XRD, FTIR, dan SEM. Karakterisasi XRD ini bertujuan untuk mengidentifikasi fase dan struktur kristal yang terbentuk dari hasil Co_3O_4 yang disintesis dengan metode pengendapan. Untuk ukuran partikel dapat dihitung menggunakan persamaan Scherrer.

$$I_c = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

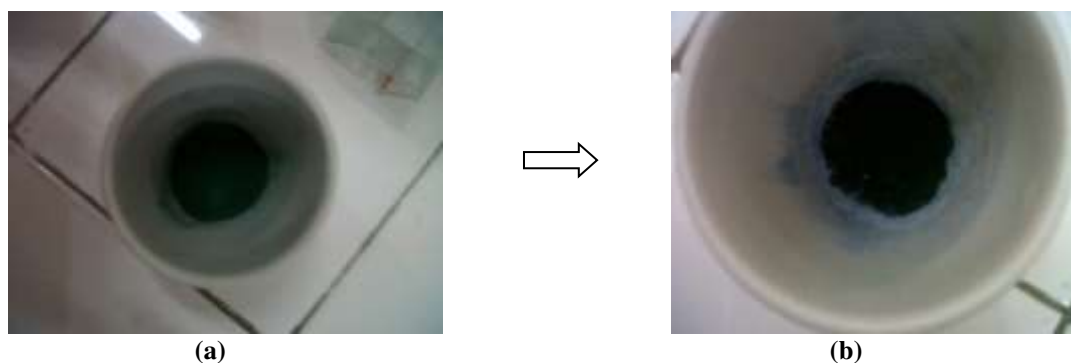
Dimana I_c adalah ukuran kristal. λ adalah panjang gelombang ($\text{CuK}\alpha = 0.15405 \text{ nm}$), β adalah *full width at half maximum* (FWHM) dan θ adalah sudut XRD. Karakterisasi FTIR bertujuan untuk mengidentifikasi gugus fungsi dari prekursor dan Co_3O_4 hasil sintesis dan SEM bertujuan untuk mengidentifikasi bentuk morfologi Co_3O_4 yang diperoleh.

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

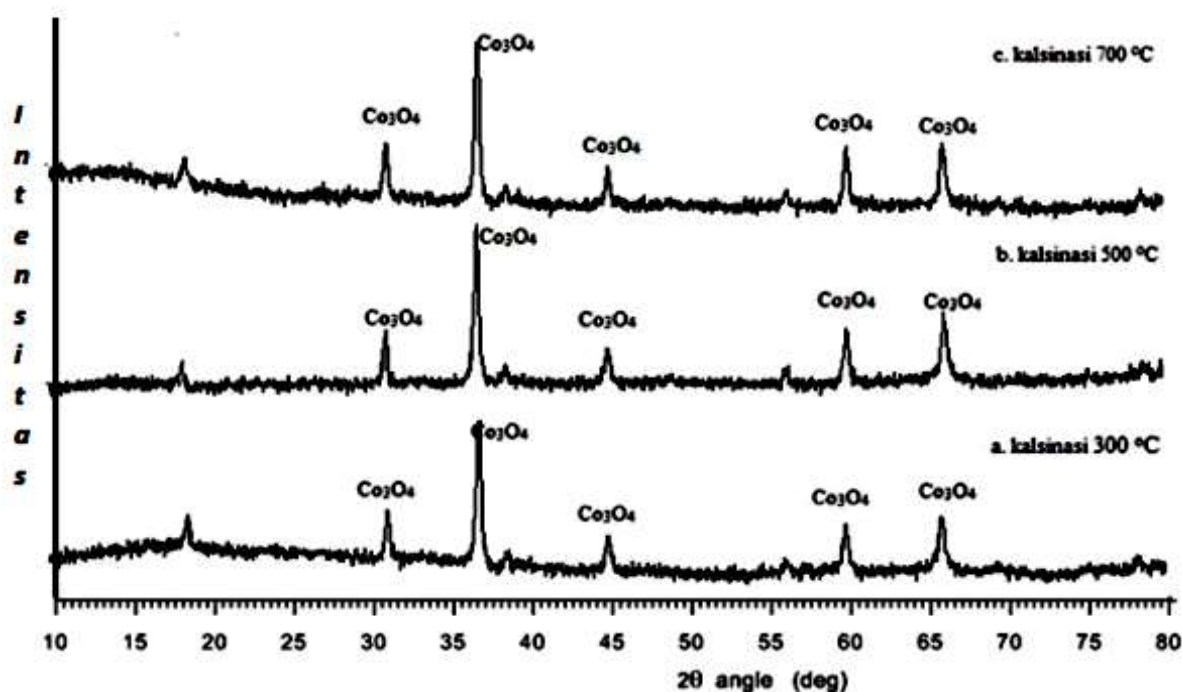
Sintesis Co_3O_4 dilakukan melalui metode pengendapan menggunakan prekursor $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dan KOH dengan perbandingan molar 1:1 M. Untuk mempelajari pengaruh temperatur kalsinasi terhadap pembentukan kobalt oksida dilakukan variasi temperatur kalsinasi 300, 500, 700 °C selama 1 jam. Pada sintesis terjadi beberapa perubahan warna yaitu pada saat direaksikan antara prekursor [$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] yang berwarna merah menjadi hijau ketika di tambahkan KOH hal ini dikarenakan terbentuknya $\text{Co}(\text{OH})_2$

yang akan menjadi endapan warna hijau ketika didiamkan. Pada saat pemanasan perubahan

terjadi dari hijau ke hitam seperti terdapat pada gambar 1a dan 1b.

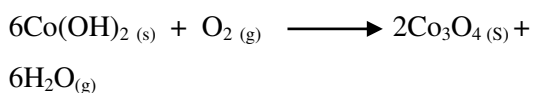
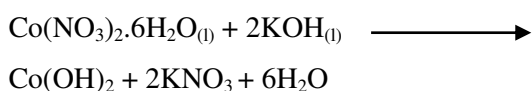


Gambar 1. Proses sebelum kalsinasi (a) dan setelah kalsinasi (b)



Gambar 2. Difraktogram hasil analisis XRD pada variasi temperatur kalsinasi (a) 300; (b) 500 dan (c) 700 °C selama 1 jam.

Hal ini terjadi karena telah terjadi perubahan dari Co(OH)₂ menjadi Co₃O₄. Adapun reaksi yang terjadi pada sintesis Co₃O₄.



Untuk mempelajari pengaruh temperatur kalsinasi pada sintesis Co₃O₄ dilakukan variasi temperatur kalsinasi 300, 500, dan 700 °C selama 1 jam. Hasil analisis berupa difraktogram dapat dilihat pada gambar 2. Berdasarkan hasil difraktogram, XRD pada gambar 2.a puncak atau intensitas tertinggi terjadi pada 2θ = 36.7812 yang menunjukkan adanya mineral Co₃O₄, didukung dengan puncak Co₃O₄ yang lainnya pada 2θ = 65.1855 dan 31.2003 serta adanya jenis oksida kobalt lainnya yaitu CoO pada 2θ = 77.3305 namun

hanya dengan intensitas rendah. Hasil ini dibandingkan dengan JCPDS (No.42-1467), sementara pada gambar 2.b puncak atau intensitas tertinggi muncul pada $2\theta = 36.8602$ yang juga menunjukkan adanya Co_3O_4 dan didukung dengan puncak Co_3O_4 lainnya pada $2\theta = 68.1855$; 31.2003 dan 59.3186 serta puncak-puncak lainnya dengan intensitas yang rendah. Pada difraktogram ini muncul kembali puncak dari CoO pada $2\theta = 77.3305$, namun intensitasnya kecil.

Pada difraktogram gambar 2c puncak tertinggi pada $2\theta = 36.8281$ yang juga mengindikasikan puncak Co_3O_4 dengan didukung puncak-puncak lainnya pada $2\theta = 65.1998$; 59.3490 ; 31.2260 serta puncak lainnya yang intensitasnya tidak terlalu tinggi. Puncak CoO juga masih muncul pada $2\theta = 77.1252$ tapi intensitasnya kecil. Berdasarkan variasi temperatur kalsinasi tersebut, diperoleh Co_3O_4 dengan tingkat kristalinitas berbeda, dan temperatur kalsinasi mempengaruhi tingkat kristalinitas yang dihasilkan Co_3O_4 . Kalsinasi pada temperatur 700°C menunjukkan tingkat kristalinitas yang lebih baik, yang ditunjukkan dengan tingginya intensitas yang dihasilkan. Penelitian sebelumnya Manigandan *et al* (2013) juga telah melakukan sintesis Co_3O_4 dengan prekursor $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dan NH_4OH pada temperatur kalsinasi 450°C . Sementara Sharifi *et al* (2013) menggunakan prekursor $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dengan KOH dengan perbandingan prekursor 0.6:3.2 M, juga hasilnya Co_3O_4 . Penelitian lain, Allaedini dan Muhammad (2013) menggunakan prekursor berbeda yaitu $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dan $\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ juga memperoleh hasil Co_3O_4 ketika dikalsinasi pada temperatur 600°C . Hasil analisis ukuran partikel dapat dilihat pada tabel 1.

Tabel 1. Ukuran kristal Co_3O_4 menggunakan persamaan Scherrer

Temperatur	Ukuran kristal Co_3O_4 (nm)
300°C	40.46
500°C	32.40
700°C	32.37

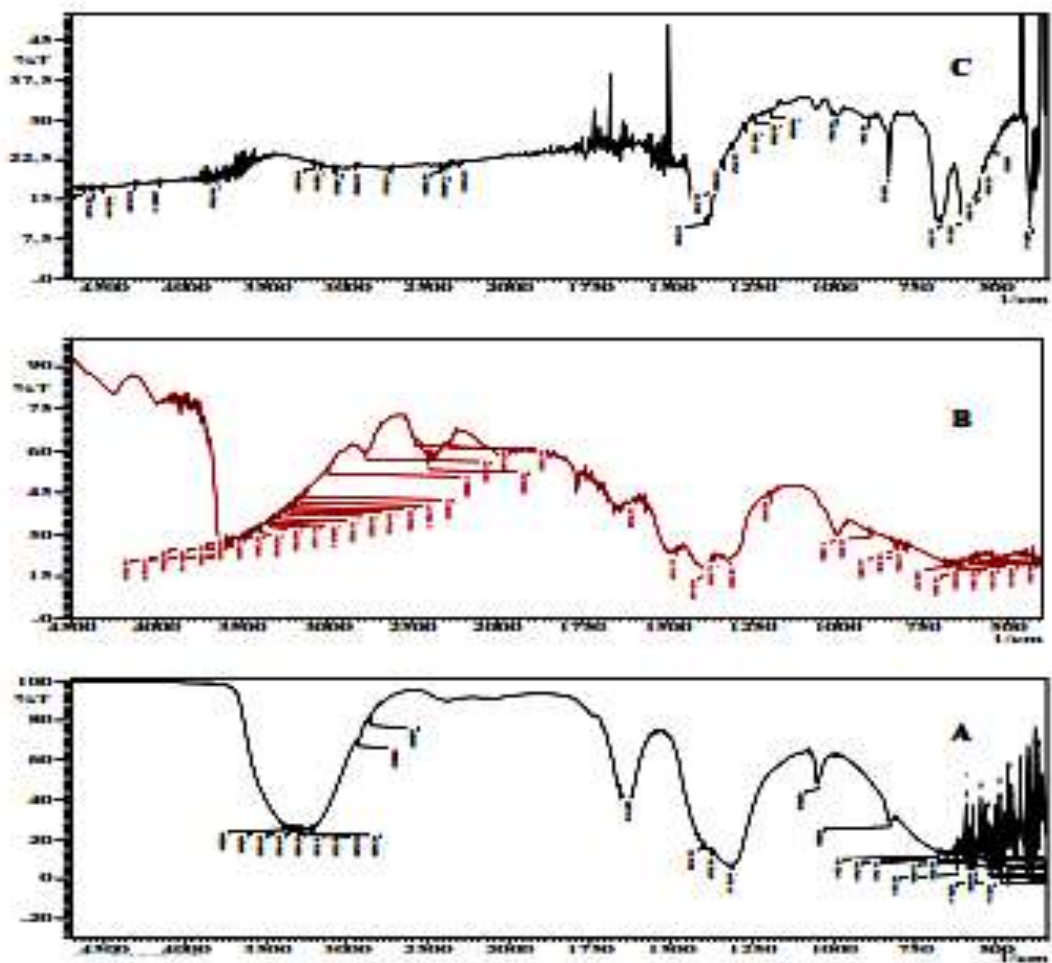
Hasil menunjukkan ada kecenderungan bahwa, semakin tinggi temperatur maka semakin kecil ukuran dari kristal yang diperoleh. Ukuran dari Co_3O_4 yang dikalsinasi

pada temperatur 300°C adalah 40.46 nm, sedangkan pada temperatur kalsinasi 500 dan 700°C adalah 32.40 nm dan 32.37 nm. Pada penelitian sebelumnya Sharifi *et al* (2013) telah disintesis Co_3O_4 yang dikalsinasi pada temperatur 700°C dan memperoleh 80 nm. Penelitian Manigandan *et al* (2013) yang mensintesis Co_3O_4 pada temperatur kalsinasi 450°C telah diperoleh ukuran kristal dari Co_3O_4 sebesar 49 nm. Menurut Sinko *et al* (2011) semakin tinggi temperatur kalsinasi maka ukuran kristal akan semakin kecil hingga temperatur 700°C , namun pada pemanasan di atas temperatur 700°C maka ukuran kristal akan meningkat.

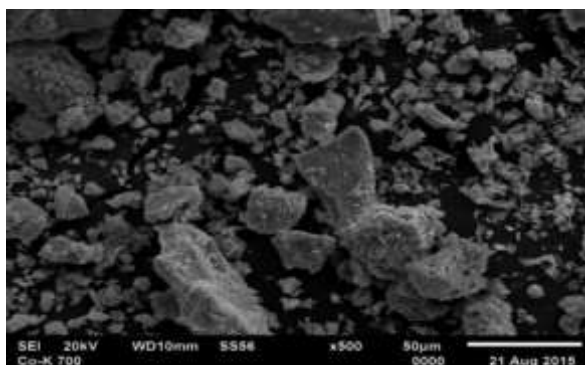
Untuk mengidentifikasi gugus fungsi dilakukan analisis menggunakan FTIR. Gugus fungsi dapat dilihat pada gambar 3. Gambar 3a yang merupakan spektrum dari $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, dimana pada gelombang 3390.04 cm^{-1} menunjukkan adanya N-H *stretching*, dan pada bilangan gelombang 1616.42 cm^{-1} terdapat gugus OH. Pada bilangan gelombang 651.97 cm^{-1} terdapat gugus Co-NO (Sharifi, 2013), sedangkan pada gambar 3b menunjukkan spektrum dari kobal oksida sebelum dikalsinasi, dimana pada bilangan gelombang 3624.40 cm^{-1} masih terdapat OH *stretching*, dan pada bilangan gelombang 1471 cm^{-1} masih terdapatnya gugus Co-ONO. Pada bilangan gelombang 659.68 cm^{-1} terdapat gugus Co-NO, hal ini disebabkan masih adanya nitrat yang belum larut sempurna karena tidak ada pencucian setelah proses pengendapan dan pada bilangan gelombang $576-662\text{ cm}^{-1}$ terdapat gugus Co-O (Sharifi, 2013). Pada gambar 3c menunjukkan spektrum dari Co_3O_4 kalsinasi pada temperatur 700°C , muncul pita serapan pada bilangan gelombang 592 cm^{-1} dan 667 cm^{-1} , yang menunjukkan adanya Co-O *stretching*, sedangkan vibrasi dari O-Co-O terdapat pada bilangan gelombang 669.33 cm^{-1} (Sadiq dan Nesaraj, 2014). Adanya *bridging vibration* O-Co-O berasal dari ikatan logam dan oksigen dan menunjukkan pembentukan spinel Co_3O_4 . Binita *et al* (2010) juga menjelaskan adanya vibrasi Co_3O_4 pada bilangan gelombang $555-660\text{ cm}^{-1}$. Pada spektrum sudah tidak terdapat gugus OH ataupun H_2O . Ini membuktikan senyawa yang dihasilkan tidak mengandung air setelah proses kalsinasi.

Analisis morfologi dilakukan dengan menggunakan *Scanning Electron Microscopy*

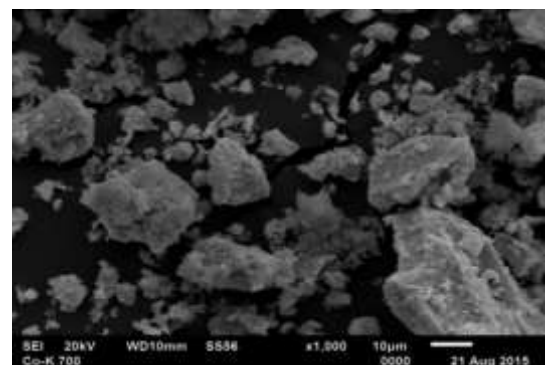
(SEM) Hasil analisis SEM hasil kalsinasi 700 °C dapat dilihat pada gambar 4.



Gambar 3. Spektrum FTIR dari (a) prekursor $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, (b) Co-oksidasi tanpa kalsinasi dan (c) Co-oksidasi setelah kalsinasi 700 °C atau Co_3O_4



(a)



(b)

Gambar 4. Morfologi Co_3O_4 -700 °C (500x) (a) dan Co_3O_4 -700 °C (1000x) (b)

Karakterisasi dengan SEM dilakukan untuk mengetahui morfologi permukaan Co_3O_4 , dan analisis SEM hanya dilakukan

untuk temperatur 700 °C, karena memiliki ukuran kristal terkecil. Pada gambar 4 terlihat Co_3O_4 hasil kalsinasi perbesaran 500 dan 100

kali, yang memperlihatkan bentuk seperti bongkahan kecil yang hampir bulat, dengan distribusinya acak. Penelitian sebelumnya Goudarzi *et al.*, (2014) telah mensintesis Co_3O_4 dan menganalisis permukaannya dengan SEM memperlihatkan bahwa partikel yang terbentuk seperti bola yang seragam dan teragregat dengan distribusi partikel yang hampir merata. Penelitian lainnya Binita *et al.*, (2014), mensintesis Co_3O_4 dengan menggunakan metode sol-gel dari garam $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dan as sitrat, dengan ukuran partikel 15.25 nm dan memiliki morfologi seperti *nanoflake*. Penelitian lain, Allaedini dan mohammad (2013) dengan menggunakan prekursor berbeda yaitu $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ menghasilkan morfologi *nanocube*, sementara menggunakan prekursor $\text{Co}(\text{SO})_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ menghasilkan morfologi *nanocubic*, perbedaan morfologi ini dipengaruhi oleh jenis ion yang terdapat garam yang digunakan.

DAFTAR PUSTAKA

- Allaedini G, Tasirin SM, Pudukudy M. 2014. Effect of pH on cobalt oxide nanoparticles prepared by co-precipitation method. *Australian Journal Of basic and Applied Sciences*. 8(19): 243-247.
- Binita NN, Suraja PV, Yakoob Z, Resmi MR, Silija PP. 2010. Simple synthesis of Co_3O_4 nanoflake using low temperature sol-gel method suitable for degradation of dyes. *J.Sol-gel.Sci-Techno*. 53: 466-469.
- Che Z, Chen S, Li Y, Si X, Huang J, Massey S, Chen S. 2014. A recyclable and highly active Co_3O_4 nanoparticles/titanate nanowire catalyst for organic dyes degradation with peroxymonosulfate. *Materials Research Bulletin*. 57: 170-176.
- Chen Z, Xu A, Zhang Y, Gu N. 2013. Corrigendum to preparation of NiO and CoO nanoparticles using M_2b -oleate ($\text{M} = \frac{1}{4}\text{Ni, Co}$) as precursor. *Current Applied Physics*. 13: 307.
- Ezema F, Ezugwu S, Agbo S, Ekwealor A, Asogwa P, Osuji R. 2009. 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Hamburg.
- Feng, Zeng. 2003. Size-controlled growth of Co_3O_4 Nanocubes. *Chemistry of Materials*. 15(14): 2829-2835.
- Goudarzi M, Bazarganipour M, Niasari MS. 2014. Synthesis, characterization and degradation of organic dye over Co_3O_4 nanoparticles prepared from new binuclear complex precursors. *RSC Adv*. 4: 46517-46520.
- Gu Y, Jian F, Wang X. 2008. Synthesis and characterization of nanostructured Co_3O_4 fibers used as anode materials for lithium ion batteries *Thin Solid Films*. 517: 652-655.
- Lai TL, Lai YL, Lee CC, Shu YY, Wang CB. 2008. Microwave-assisted rapid fabrication of Co_3O_4 nanorods and application to the degradation of phenol. *Catal. Today*. 131: 105.
- Manigandan R, Giribabu K, Suresh R, Vijayalakshmi L, Stephen A, Narayanan V. 2013. Cobalt oxide nanoparticle: characterization and its electrocatalytic activity toward Nitrobenzene. *Chemical Science Transaction*. 2: S47-S50.
- Nassar MY, Ahmed IS. 2012. Template-free hydrothermal derived cobalt oxide nanopowders: Synthesis, characterization, and removal of organic dyes. *Materials Research Bulletin*. 47: 2638-2645.
- Ressler T, Walter A, Scholz J, Tessonnier JP, Su DS. 2010. Structure and properties of a Mo oxide catalyst supported on hollow carbon nanofibers in selective propene oxidation. *Journal of Catalysis*. 271: 305-314.
- Sadiq MMJ, Nesaraj AS. 2014. Reflux condensation synthesis and characterization of Co_3O_4 nanoparticles for photocatalytic applications. *Iranian Journal Of Catalysis*. 4(4): 219-226.
- Sharifi S, Shakur H, Mirzaei A, Salmani A, Hosseini M. 2013. Characterization of cobalt oxide Co_3O_4 nanoparticles prepared by various methods: Effect of calcination temperatures on size, dimension and catalytic decomposition of hydrogen peroxide. *Int. J. Nanosci. Nanotechnol*. 9(1): 51-58.
- Sinkó K, Szabó G, Zrínyi M. 2011. Liquid-Phase Synthesis of Cobalt Oxide Nanoparticles. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 11: 1-9.